

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-043203

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

G02B 1/11
B29C 33/38
B29C 33/42
B29C 45/37
B32B 3/30
B32B 7/02
G02B 5/02
// B29K 23:00
B29K 33:04
B29K 69:00
B29L 11:00

(21)Application number : 2001-233503

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 01.08.2001

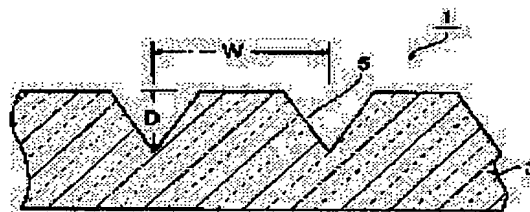
(72)Inventor : DAIMON HIDEO
UMEBAYASHI NOBUHIRO
SANPEI TETSUHIKO
SAKAMOTO AKITO

(54) ANTIREFLECTION FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, STAMPER FOR MANUFACTURE OF ANTIREFLECTION FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE STAMPER, CASTING MOLD FOR MANUFACTURE OF STAMPER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE CASTING MOLD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection film in any size and to provide a method for mass producing the antireflection film at a low cost.

SOLUTION: The antireflection film consists of a light transmitting plastic base body having micro-recesses and projections on at least one surface of the body, with the period of the micro-recesses and projections ranging from 35 to 400 nm and the depth of the recesses and projections ranging from 100 to 700 nm. The light-transmitting plastic antireflection film in any size can be mass produced at a low cost by embossing a light transmitting plastic resin by using the following stamper or casting the plastic resin in the stamper so as to transfer the surface pattern of the stamper. The stamper has fine recesses and projections on one surface of a Ni base body with the period of recesses and projections ranging from 35 to 400 nm and the depth of recesses and projections ranging from 100 to 700 nm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-43203

(P2003-43203A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
G 0 2 B	1/11	B 2 9 C 33/38	2 H 0 4 2
B 2 9 C	33/38	33/42	2 K 0 0 9
	33/42	45/37	4 F 1 0 0
	45/37	B 3 2 B 3/30	4 F 2 0 2
B 3 2 B	3/30	7/02	1 0 3
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-233503 (P2001-233503)

(22) 出願日 平成13年8月1日 (2001.8.1)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号

(72) 発明者 大門 英夫

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 梅林 信弘

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(74) 代理人 100079555

弁理士 梶山 佑是 (外1名)

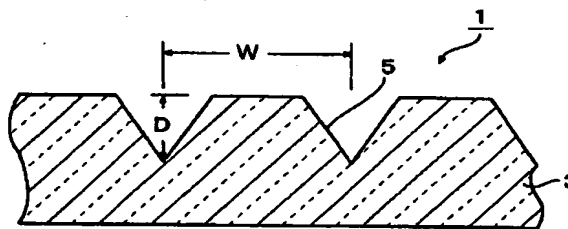
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜、その製造方法、反射防止膜製造用スタンプ、その製造方法、スタンプ製造用鋳型及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 任意のサイズの反射防止膜及びその反射防止膜を安価に大量生産する方法を提供することである。

【解決手段】 光透過性プラスチック基体の少なくとも一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm~400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm~700nmの範囲内であることを特徴とする反射防止膜。この反射防止膜は、Ni基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm~400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm~700nmの範囲内であるスタンプを用いて光透過性プラスチック樹脂を型押しするか、又はこのスタンプにプラスチック樹脂をキャストすることによりスタンプの表面形状が転写された任意のサイズの光透過性プラスチック反射防止膜を安価に大量生産することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光透過性プラスチック基体の少なくとも一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 光透過性プラスチック基体はポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂又はアクリル樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 ニッケル基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内であることを特徴とする反射防止膜製造用スタンパ。

【請求項4】 アルミニウム、アルミナ及びシリコンからなる群から選択される材料からなる基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内であることを特徴とするスタンパ製造用鋳型。

【請求項5】 (a)ニッケル基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内であるスタンパを金型に装着するステップと、

(b)前記スタンパ装着金型に光透過性プラスチック樹脂を注塑して射出成型するステップと、

(c)前記金型から、光透過性プラスチック基体の少なくとも一方の表面に、前記スタンパの凹凸が反転した形状の微細な凹凸を有し、前記反転凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記反転凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である反射防止膜を離型するステップとからなることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項6】 光透過性プラスチック樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂又はアクリル樹脂からなることを特徴とする請求項5に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項7】 (a)ニッケル基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内であるスタンパ表面に、溶融した光透過性プラスチック樹脂を流し込むステップと、

(b)前記溶融プラスチック樹脂を冷却して固化するステップと、

(c)前記スタンパ表面から、固化光透過性プラスチック基体の少なくとも一方の表面に、前記スタンパの凹凸が反転した形状の微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である反射防止

膜を剥離するステップとからなることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項8】 光透過性プラスチック樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂又はアクリル樹脂からなることを特徴とする請求項7に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項9】 (a)アルミニウム、アルミナ及びシリコンからなる群から選択される材料からなる基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である鋳型を準備するステップと、

(b)前記鋳型の凹凸面に導電膜を形成するステップと、
(c)前記導電膜を陰極としてNiを電解メッキするステップと、

(d)前記Ni電解メッキ膜を前記鋳型から剥離し、ニッケル基体の一方の表面に、前記鋳型の凹凸が反転した形状の微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内であるスタンパを形成するステップとからなることを特徴とする反射防止膜製造用スタンパの製造方法。

【請求項10】 A1を陽極酸化し、得られた陽極酸化皮膜をA1から剥離し、陽極酸化ポーラスアルミナ低部のアルミナを湿式或いは乾式な手法でエッチングして陽極酸化ポーラスアルミナを貫通させ、この貫通させた陽極酸化ポーラスアルミナをシリコン基体上に配置し、陽極酸化ポーラスアルミナをマスクにしてシリコン基体を湿式或いは乾式な手法でエッチングすることにより、シリコン基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である鋳型を形成することを特徴とする鋳型の製造方法。

【請求項11】 シリコン基体上にA1を物理蒸着し、この後、シリコン基体上のA1を陽極酸化し、得られた陽極酸化ポーラスアルミナ底部に存在するアルミナを湿式或いは乾式な手法で除去してシリコン基体を露出させ、陽極酸化ポーラスアルミナをマスクにしてシリコン基体を湿式或いは乾式な手法でエッチングすることにより、シリコン基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である鋳型を形成することを特徴とする鋳型の製造方法。

【請求項12】 シリコン基体上にA1を物理蒸着し、この後、シリコン基体上のA1を陽極酸化し、得られた陽極酸化ポーラスアルミナ底部に存在するアルミナを湿式或いは乾式な手法で除去してシリコン基体を露出させ、陽極酸化ポーラスアルミナをマスクにしてシリコン

基体上に酸及びアルカリに耐性のある材料を物理蒸着し、この後、陽極酸化ポーラスアルミナをシリコン基体上から除去し、酸及びアルカリに耐性のある材料をマスクにしてシリコン基体を湿式或いは乾式な手法でエッチングすることにより、シリコン基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である鑄型を形成することを特徴とする鑄型の製造方法。

【請求項13】 酸及びアルカリに耐性のある材料がAu、Pt又はこれらの合金であることを特徴とする請求項12に記載の鑄型の製造方法。

【請求項14】 シリコン基体上にAlを物理蒸着し、この後、シリコン基体上のAlを陽極酸化し、得られた陽極酸化ポーラスアルミナ底部に存在するアルミナを湿式或いは乾式な手法で除去してシリコン基体を露出させ、陽極酸化ポーラスアルミナをマスクにしてシリコン基体上に酸及びアルカリに耐性のある材料を物理蒸着し、この後、陽極酸化ポーラスアルミナをシリコン基体上から除去し、その後、シリコン基体を熱処理して表面を酸化させ、その後、酸及びアルカリに耐性のある材料を乾式或いは湿式な方法で除去し、前記表面酸化層をマスクにしてシリコン基体を湿式或いは乾式な手法でエッチングすることにより、シリコン基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である鑄型を形成することを特徴とする鑄型の製造方法。

【請求項15】 酸及びアルカリに耐性のある材料がAu、Pt或いはこれらの合金であることを特徴とする請求項14に記載の鑄型の製造方法。

【請求項16】 シリコン基体上にAlを物理蒸着し、この後、シリコン基体上のAlを陽極酸化し、得られた陽極酸化ポーラスアルミナ底部に存在するアルミナを湿式或いは乾式な手法で除去してシリコン基体を露出させ、陽極酸化ポーラスアルミナをマスクにして基体上にAuを物理蒸着し、この後陽極酸化ポーラスアルミナを除去し、Au物理蒸着膜付きシリコン基体を真空中で加熱処理することによりシリコン基体表面にAu/Si共晶体柱を形成させることにより、シリコン基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である鑄型を形成することを特徴とする鑄型の製造方法。

【請求項17】 前記シリコン基体表面に物理蒸着されるAlは、その金属Al中に、Ti及びSiからなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有することを特徴とする請求項11～16の何れかに記載の鑄型の製造方法。

【請求項18】 Al基板を陽極酸化し、その後この陽

極酸化層を除去し、再び同じ条件で陽極酸化層を設け、微細孔底部に存在するバリヤ層を乾式或いは湿式な手法で除去後、この陽極酸化層をマスクとして乾式或いは湿式な手法で下層の金属Al層をエッチングし、その後陽極酸化層を除去することにより、アルミニウム基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である鑄型を形成することを特徴とする鑄型の製造方法。

【請求項19】 Al基板を陽極酸化し、その後、この陽極酸化層を除去し、再び同じ条件で陽極酸化層を設け、前記陽極酸化層の一部を乾式或いは湿式な手法でエッチングして除去し、前記Al基板上に陽極酸化層の一部を残すことにより、アルミニウム基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である鑄型を形成することを特徴とする鑄型の製造方法。

【請求項20】 シリコン基体を熱酸化処理して表面に酸化シリコン層を形成させ、前記酸化シリコン層上にAlを物理蒸着し、この後、前記Alを陽極酸化し、得られた陽極酸化ポーラスアルミナ底部に存在するアルミナを湿式或いは乾式な手法で除去して前記酸化シリコン層を露出させ、前記陽極酸化ポーラスアルミナをマスクにして酸化シリコンをドライエッチングで除去してシリコン基体を露出させ、その後、前記陽極酸化ポーラスアルミナをシリコン基体上から除去し、その後、残存する酸化シリコン層をマスクにして露出シリコン基体を乾式或いは湿式な手法でエッチングすることにより、シリコン基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であり、かつ、前記凹凸の深さが100nm～700nmの範囲内である鑄型を形成することを特徴とする鑄型の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は反射防止膜に関する。更に詳細には、本発明は反射防膜を安価に量産化する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】情報社会の発展に伴い、携帯電話や個人情報端末機器が急速に普及している。一般的に、携帯電話や個人情報端末の表示部には可視光の反射を防止するための反射防止膜が配設されている。

【0003】このような従来の光反射防止膜は屈折率の異なる最低2層の薄膜で構成され、最近では4層から構成されたものが一般的になっている。この光反射防止膜は通常プラスチック基板上に成膜されるため成膜時の温度が上昇を防ぐ必要がある。また、プラスチック基板との密着性を高める事も必要とされる。さらに4層の薄膜を成膜するため、成膜のタクトに時間を要し、量産

化の際に大きな問題となっている。

【0004】また、従来の光反射防止膜はスパッタ法で成膜されていたので、小サイズの光反射防止膜は製造できるが、大きなサイズの光反射防止膜を製造することは困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、任意のサイズの反射防止膜及びその反射防止膜を安価に大量生産する方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題は、基体の一方の表面に、微細な凹凸を有し、前記凹凸の周期が35nm～400nmの範囲内であることを特徴とする反射防止膜製造用スタンプを使用することにより解決される。

【0007】本発明では、基体表面に周期が可視光の波長より短い微細な凹凸を有する反射防止膜製造用スタンプを提供する。可視光より波長の短い微細な凹凸が基体表面に存在すると、その微細な凹凸のスロープに従って屈折率が徐々に変化し、可視光の反射防止効果が誘起される。しかし、可視光の波長よりも短く、かつ規則性を有する微細な凹凸はこれまで作製する事が出来なかった。本発明では微細孔径が35nm～400nmの陽極酸化ポーラスアルミナをマスクに用いるため、基体表面に可視光の波長よりも短い微細な凹凸を形成する事が出来る。

【0008】従って、本発明によれば、前記スタンプは任意のサイズに製造することができ、このスタンプを用いてプラスチック樹脂を型押しするか、又はこのスタンプにプラスチック樹脂をキャストすることによりスタンプの表面形状が転写されたプラスチック製の反射防止膜を安価に大量生産することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の反射防止膜及びその製造用スタンプ並びにその製造方法について説明する。図1は本発明による反射防止膜の一例の概要断面図である。本発明の反射防止膜1は例えば、光透過性のプラスチック（例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリレート樹脂、ポリオレフィン樹脂など）基板3から形成されている。反射防止膜1は一方の面に凹凸状の突起5を有する。この突起の形状は例えば、略四角錐、略三角錐、略円錐などの略錐体形状であることが好ましい。反射防止効果が得られるので有ればこれら以外の形状も使用できる。

【0010】本発明の反射防止膜1における突起5間の周期又は間隔(W)は35nm～400nmの範囲内であることが好ましい。突起5間の周期Wが35nm未満の場合、突起配列の規則性が悪くなり、均一な反射防止効果が得られなくなる。一方、突起5間の周期Wが400nm超の場合、可視光の領域に入ることとなり、可視光の反射防止効果が低下する。

【0011】また、本発明の反射防止膜1における突起5の深さ(D)は100nm～700nmの範囲内であることが好ましい。突起5の深さDは可視光から赤外光の波長の1/4程度でないと、可視光及び赤外光の反射率を低減させることができない。

【0012】本発明の反射防止膜1では、凹凸状の突起5は基板3の一方の面だけに形成することができるが、所望により、基板3の両方の面に形成することもできる。基板3の両方の面に凹凸状の突起5を形成すると、一方の面にだけ凹凸状の突起5を形成した場合の反射率よりも倍以上も反射率が改善される。

【0013】図2(A)は、図1に示された本発明の反射防止膜1を製造するのに使用されるスタンプ8の部分断面図である。図示されているように、スタンプ8は反射防止膜1の形状の反転形の表面形状を有する。スタンプ8は例えば、Niなどの金属から形成されている。

【0014】図2(B)は、図2(A)に示されたスタンプ8を製造するための鋳型7の部分断面図である。鋳型7は本発明の反射防止膜1と略同一の断面形状を有する。鋳型7はアルミニウム、アルミナなどの金属又はシリコンなどの無機材料から形成されている。

【0015】図1に示された本発明の反射防止膜1は、図2(A)に示されたスタンプ8を金型として用いて射出成型することにより、光透過性プラスチック基板表面に周期が35nm～400nmの微細な凹凸を転写することができる。また、マスターマザー法により、凹凸のパターンを反転させることもできる。特に、射出成型法によれば、周期が35nm～400nmの微細な凹凸を表面に有する光透過性プラスチック基板を安価に、かつ、大量に生産することができ、反射防止膜の製造コストを大幅に低減させることができるばかりか、大型の反射防止膜も容易に、かつ安価に製造することができる。

【0016】鋳型7がアルミニウム又はアルミナから形成されている場合、柔らか過ぎるために、この鋳型7を射出成型用の金型として用いて直接反射防止膜を製造することはできない。また、鋳型7がシリコンから形成されている場合、逆に、硬すぎて割れやすいので、射出成型用の金型として用いることはできない。従って、本発明の反射防止膜1を製造するには、先ず、図2(B)に示される鋳型7を製造し、次いで、この鋳型7からNiスタンプ8を製造し、このNiスタンプ8を射出成型用の金型として用いなければならない。

【0017】本発明の反射防止膜1は、Niスタンプ8を用いることにより比較的大きなサイズに形成することができるので、その用途としては、携帯電話などの表示画面の他に、PDAなどのような携帯用表示装置、ノート型パソコンの表示画面などにも使用することができる。従来の方法では、このような大型の表示装置の反射防止膜を形成することが不可能であるか、又は極めて困難であったので、本発明のスタンプを用いることからな

る反射防止膜の製造方法は画期的である。

【0018】図3は本発明の鋳型7の製造方法の一例を示す模式図である。ステップ(A)において、シリコンなどの無機材料の基体9の一方の表面にアルミニウムなどの金属を物理蒸着する。得られたAl蒸着膜11を陽極酸化する。これにより、基体9のAl蒸着膜11上に陽極酸化ポーラスアルミナ層13が形成される。

【0019】次いで、ステップ(B)において、陽極酸化ポーラスアルミナ層13の底部に存在するアルミナを湿式又は乾式エッチングにより除去して基体9の表面を露出させ、陽極酸化ポーラスアルミナ層13をマスクにして露出基体を湿式又は乾式エッチングする。最後に、ステップ(C)において、陽極酸化ポーラスアルミナ層13及び残留Al層11を全て除去すると、図2(B)に示されるような鋳型7が得られる。

【0020】金属Alを硫酸、シュウ酸、磷酸中で陽極酸化するとポーラスアルミナが膜面垂直方向に形成される。ポーラスアルミナ中の微細孔周期は陽極酸化時の電解電圧で35nm~400nmの範囲内に制御できる。このポーラスアルミナを基体上に配置し、これをマスクとして基体を湿式或いは乾式な手法でエッチングを行うことにより、基体表面に周期35nm~400nmで微細な凹凸を形成できる。ポーラスアルミナの周期は金属Alを陽極酸化する際に印加する直流電圧に密接に関係している。陽極酸化を行う際に印加する直流電圧をVDCとすると、得られるポーラスアルミナの周期Cpは実験式 $Cp = 2.6VDC(nm)$ に従う。従って例えば300nmの周期を有するポーラスアルミナを得るためには、陽極酸化する際に印加する直流電圧VDCを約115Vにすれば良い。また陽極酸化時に形成される微細孔径Dpも実験式 $Dp = 1/3Cp$ に従う。従ってCp=300nmの場合、Dpは約100nmである。また、陽極酸化後、微細孔の周期を変えずに微細孔径のみを拡大できる。例えば周期300nm、微細孔径100nmのポーラスアルミナを磷酸水溶液中に浸漬する事により、微細孔径をCp近くまで拡大できる。

【0021】本発明において、陽極酸化ポーラスアルミナをマスクにして湿式或いは乾式な手法でエッチングされる基体9はSiが適している。SiをKOH水溶液中で異方性エッチングすると、ピラミッド状の凹凸が形成される。

【0022】本発明において基体に金属Alを物理蒸着する場合、金属Alが粒成長し結晶粒径が増大する事を抑制するために、Al中にSi、Tの少なくとも一方の元素を添加することが有効である。Alの融点は660℃と低いため、物理蒸着する際、そのエネルギーで容易に結晶粒が成長し易い。結晶粒が大きくなりすぎると、後の陽極酸化の過程で規則性を有するポーラスアルミナが得られにくい。TiとSiはAlに対して固溶しにくいため、Alと同じに物理蒸着する事によりAl結晶粒

が成長することを抑制し、結果として微細な結晶粒が得られる。Ti或いはSiの組成は1~5at%が適する。1at%未満の場合、Al結晶粒の成長を抑制する効果が不充分であり、5at%を超えると後の陽極酸化に悪影響を及ぼす。

【0023】図4は、本発明の鋳型7の製造方法の別の例を示す模式図である。先ず、ステップ(A)において、アルミニウム地金15を準備する。アルミニウム地金15の表面は予め電解研磨しておくことが好ましい。このアルミニウム地金を電解液中で陽極酸化すると、アルミニウム基板表面に酸化被膜が生成する。このとき形成されるバリア層の厚みは印加電圧に比例し、1Vあたり12~13オングストローム(以下「A」で示す)の膜厚を与える。中性の電解液を用いた場合には、緻密で一定の厚さの酸化被膜が形成されるのに対し、硫酸、シュウ酸、磷酸などの酸性電解液中で陽極酸化を行うと、陽極酸化時間に比例した膜厚を有する酸化被膜が生成される。一定の厚みの酸化被膜が表面に生成した後、酸性電解液中では、酸の作用による溶解が生じる。一旦溶解が起こり、微小孔が発生すると、膜厚方向の電場強度が増大し、被膜の溶解が加速される。並行して、溶解により厚みが減少した分、酸化被膜のAl地金側への成長が進行する。このように、一旦、孔が形成された部分では優先的に酸化被膜の溶解、酸化層の成長が進行することとなる。このように局所的な酸化被膜の溶解・生成が進行することにより、陽極酸化アルミナには“セル”17と呼ばれる独特の構造が形成される。図示されているように、セルは局所的な被膜の溶解・成長の結果形成される円柱状の構造であり、細孔底部部分19(バリア層とよばれる)で被膜の溶解・成長が同時進行する。バリア層19の厚みは前記の定数(12~13A/V)に従う。セルサイズは、バリア層厚みのほぼ2倍に相当し、印加電圧に比例して直線的に増加する。同時に各セルの中心に位置する細孔5の間隔も電圧と比例関係を示す。酸化被膜が成長する過程でこのようなセル構造が生じ、これらがバランスして成長することで細孔21がほぼ等間隔に配列した独特な構造が形成される。細孔21の規則性が生じるのは、酸化被膜の成長が定常状態になり、セル間にバランスが生じた後である。この陽極酸化を適切な条件で行うと、数μm以上の長距離にわたって、自己組織的に細孔が六方最密配列した高規則性ポーラス構造が得られる。

【0024】自己組織的に細孔が六方最密配列した高規則性ポーラス構造が得られたら、その後、ステップ(B)において、残った地金部分15を除去してアルミナモールド23を形成する。この地金部分15は例えば、飽和昇汞(塩化第1水銀)溶液などを使用することにより選択的に溶解・除去することができる。その後、必要に応じて、アルミナモールド23の細孔21の孔径拡大処理(P.W.)を行うこともできる。このような

孔径拡大処理は例えば、5 wt%のリン酸水溶液に、例えば、30℃で所定時間浸漬させることにより行われる。一例として、「P. W. 20」とは、5 wt%のリン酸水溶液に30℃で20分間浸漬させて孔径拡大処理したことを意味する。

【0025】その後、ステップ(C)において、アルミナモールド23をSi基体9の上面に密着させ、アルミナモールド23のバリア層19を湿式又は乾式エッチングにより除去し、基体9の表面を露出させ、アルミナモールド23をマスクにして露出基体を湿式又は乾式エッチングする。図示されていないが、図3と同様に、最後にアルミナモールド23を除去して図2(B)に示されるような鑄型7を得る。

【0026】図5は、本発明の鑄型7の製造方法の更に別の例を示す模式図である。ステップ(A)は図3に示された方法のステップ(A)と同一である。ステップ(B)において、陽極酸化ポーラスアルミナ層13の底部に存在するアルミナを湿式又は乾式エッチングにより除去して基体9の表面を露出させた後、この陽極酸化ポーラスアルミナ層13をマスクにして、基体9の露出面上に、酸及びアルカリに耐性のある材料25を物理蒸着する。「酸及びアルカリに耐性のある材料」とは例えば、Ni、Au、Pt又はこれらの合金類などである。物理蒸着の手法自体は当業者に周知であり、説明を要しないであろう。酸及びアルカリに耐性のある材料25の膜厚は一般的に、10 nm～30 nmの範囲内であることが好ましい。材料層25の膜厚が10 nm未満の場合、マスキング効果が不十分となり、マスクした部分もエッチングを受ける可能性がある。一方、材料層25の膜厚が30 nm超の場合、マスキング効果が飽和し、不経済となるだけである。その後、ステップ(C)において、陽極酸化ポーラスアルミナ層13と残存しているA1層11を基体9から除去し、上面に酸及びアルカリに耐性のある材料層25からなるマスクを有する基体9を湿式又は乾式エッチング手法によりエッチングし、最後に酸及びアルカリに耐性のある材料層25を湿式又は乾式エッチング手法により除去すると、図2(B)に示されるような鑄型7が得られる。

【0027】別法として、図6に示されるように、図5に示される方法のステップ(C)において、上面に酸及びアルカリに耐性のある材料層25からなるマスクを有する基体9を熱処理して表面を酸化させ、その後、酸及びアルカリに耐性のある材料層25を湿式又は乾式エッチング手法により除去し、表面酸化層27をマスクにして基体9を湿式又は乾式エッチング手法によりエッチングすると、図2(B)に示されるような鑄型7が得られる。

【0028】基体9の熱処理条件は例えば、加熱温度としては基体の種類にもよるが、一般的に、900℃～1200℃の範囲内であることが好ましい。加熱温度が9

00℃未満の場合、表面酸化層の形成が不十分となる。一方、加熱温度が1200℃超の場合、表面酸化層の形成が飽和して不経済となるばかりか、基体に熱応力変形を生じるので好ましくない。加熱処理は大気中又は不活性雰囲気中の何れの雰囲気中でも実施できる。熱処理の時間は使用する熱処理温度に応じて変化するが、一般的に、30分間～1時間の範囲内であることが好ましい。

【0029】更に別法として、図7に示されるように、図5に示される方法のステップ(C)における上面に物理蒸着膜25からなるマスクを有する基体9で、物理蒸着膜25がAuからなる場合、これを真空中で、例えば、500℃程度の高温度で30分間～60分間の期間にわたって加熱処理すると、Au膜25は基体9のSiと共に、Au/Siの共晶体の円錐状突起29に成長する。この円錐状突起29を有する基体9はそのまま鑄型7として使用することもできる。

【0030】図8はA1地金から本発明の鑄型7を製造する方法を示す模式図である。図4のステップ(A)で説明したように、アルミニウム地金15を準備する。アルミニウム地金15の表面は予め電解研磨しておくことが好ましい。このアルミニウム地金を電解液中で陽極酸化すると、アルミニウム基板表面に酸化被膜が生成する。このとき形成される酸化被膜は除去することが好ましい。一定の陽極酸化膜(0.25 μm以上)を設けるとアルマイトの規則性が向上するためである。その後、再び同じ条件で陽極酸化を行うと、陽極酸化ポーラスアルミナ層17内に細孔21が形成される。細孔底部部分はバリア層19とよばれる。次に、ステップ(B)において、必要に応じて細孔21の孔径拡大処理(P. W.)を行う。次いで、細孔21の底部のバリア層19を湿式又は乾式エッチング手法により除去して地金のA1表面を露出させる。その後、ステップ(C)において、残った陽極酸化ポーラスアルミナ層17をマスクにして、湿式又は乾式エッチング手法により、下層の金属A1層をエッチングし、最後に陽極酸化ポーラスアルミナ層17を除去して本発明の鑄型7を得る。

【0031】図9はA1地金から本発明の鑄型7を製造する別の方法を示す模式図である。図4のステップ(A)で説明したように、アルミニウム地金15を準備する。アルミニウム地金15の表面は予め電解研磨しておくことが好ましい。このアルミニウム地金を電解液中で陽極酸化すると、アルミニウム基板表面に酸化被膜が生成する。このとき形成される酸化被膜は除去し、再び同じ条件で陽極酸化を行うと、陽極酸化ポーラスアルミナ層17内に細孔21が形成される。細孔底部部分はバリア層19とよばれる。次に、ステップ(B)において、必要に応じて細孔21の孔径拡大処理(P. W.)を行う。次いで、陽極酸化ポーラスアルミナ層17の一部を湿式又は乾式な手法によりエッチングし除去する。アルミニウム地金15の上面に陽極酸化ポーラスアルミ

ナ層17が残るので、この状態のアルミニウム地金15を鋳型7として使用することができる。

【0032】図10は本発明の鋳型7の製造方法の更に他の例を示す模式図である。ステップ(A)において、シリコン基板9を熱処理し、表面酸化層(すなわち、酸化シリコン層)27を形成し、この表面酸化層上にAlを物理蒸着する。次いで、このAlを陽極酸化する。その後、ステップ(B)において、アルマイト層13の底部のバリヤ層を湿式又は乾式な手法によりエッチングし除去し、酸化シリコン層27を露出させ、アルマイト層13をマスクとして、露出酸化シリコン層27をドライエッチングして除去し、Si基板を露出させる。その後、ステップ(C)において、アルマイト層を除去し、Si基板上に残存した酸化シリコン層27をマスクとして、Si基板を湿式又は乾式な手法によりエッチングする。最後にステップ(D)において、酸化シリコン層マスクをドライエッチングにより除去すると、図2(B)に示されるような鋳型7が得られる。

【0033】本発明のスタンプ8は図3~図10に示されたような方法により製造された鋳型7から製造される。図11はこのようなスタンプの製造方法を説明する模式図である。まず、ステップ(1)で、図3~図10に示されたような方法により製造された鋳型7を準備する。次に、ステップ(2)で、鋳型7の凹凸面に導電膜31を形成する。導電膜31を形成するのは後の金属メッキ工程のためである。従って、導電膜31の素材は例えば、Niなどの導電性金属である。導電膜31の膜厚は一般的に、0.05 μ m~0.1 μ mの範囲内である。導電膜31の膜が0.05 μ m未満の場合、均一な導電膜を形成することが困難となる。一方、導電膜31の膜厚が0.1 μ m超の場合、導電膜の存在効果が飽和し、不経済となる。導電膜31の形成方法は例えば、真空蒸着、スパッタ、無電解メッキなどである。次に、ステップ(3)で、導電膜31を陰極として、Niを電解メッキし、Ni電解メッキ層33を形成する。電解メッキ法自体は当業者に周知であり、説明を要しないであろう。Ni以外の金属として、Coなども使用できるが、硬度やコストの点でNiが好ましい。電解メッキ層33の膜厚はこれをスタンプとして使用する際に必要とされる機械強度を満たすのに必要十分な厚さであればよい。一般的に、電解メッキ層33の膜厚は280 μ m~300 μ mの範囲内であることが好ましい。その後、ステップ(4)において、鋳型7から電解メッキ層33を剥離し、Niスタンプ8を得る。

【0034】鋳型7がアルミニウム地金から形成されている場合、Niスタンプ8の表面に付着残存しているかもしれないアルミニウム及び陽極酸化層を除去するために仕上げ作業を行うことが好ましい。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に例証す

る。

【0036】実施例1

Siウエハ上にAlを2 μ m物理蒸着した。この基板を3wt%のシュウ酸溶液中でPtを対極とし、40Vで1.5 μ m陽極酸化した。得られたポーラスアルミナの周期は100nmであった。この後、この陽極酸化皮膜を5wt%、30℃の磷酸水溶液中に浸漬して除去した。この後、同一条件で残りのAlを0.5 μ m陽極酸化した。この後、30℃、5wt%の磷酸溶液中に基板を浸漬し、微細孔径を60nmに拡大処理すると同時にアルマイト底部のバリヤ層を除去した。その後、微細孔の周期100nm、微細孔径60nmのポーラスアルミナをマスクとし、Si基板を塩素系ガスでドライエッチングした。この後、基板を30℃の5wt%磷酸溶液中に浸漬してポーラスアルミナのマスクを除去し、Si基板表面にNi導電膜を蒸着し、これを陰極としてNiスタンプを300 μ m電解メッキした。メッキ終了後、NiスタンプをSi基板から剥離し、金型にNiスタンプを装着し、射出成型により表面に微細な凹凸を有するポリカーボネイト基板を得た。得られたポリカーボネイト基板の表面形状をAFMで測定した結果、周期100nm、深さ500nmの凹凸が形成されていた。この得られたポリカーボネイト基板の反射率を分光光度計で測定した結果、波長400nm~750nmの領域において反射率は2%以下であった。

【0037】実施例2

厚さ100 μ mの圧延Al板を過塩素酸とエタノールの混合溶液中で電解研磨した。このAl板を3wt%のシュウ酸溶液中でPtを対極とし、40Vで陽極酸化皮膜を25 μ m生成させた。このAl板を30℃の5wt%磷酸溶液中に浸漬して25 μ mのポーラスアルミナ層を除去した。この後、このAl板を3wt%のシュウ酸溶液中でPtを対極として40Vで陽極酸化し、ポーラスアルミナ層を0.5 μ m生成させた。得られたポーラスアルミナの周期は100nmであった。この後、30℃、5wt%の磷酸溶液中に基板を浸漬し、微細孔径を60nmに拡大処理した。その後Al板を飽和H₂SO₄水溶液に浸漬して金属Alをアマルガムにして除去した。残ったポーラスアルミナを水洗し、微細孔開口部を下側にしてSiウエハ上に載せ乾燥させた。その後、塩素系ガスでポーラスアルミナマスクをエッチングし、先ず微細孔底部のバリヤ層を除去した。続いて貫通したポーラスアルミナをマスクとしてSiウエハをドライエッチングした。その後、ポーラスアルミナマスクを30℃の5wt%磷酸溶液中に浸漬して除去した。次にSiウエハ表面にNi導電膜を蒸着し、これを陰極としてNiスタンプを300 μ m電解メッキした。メッキ終了後、NiスタンプをSi基板から剥離し、金型にNiスタンプを装着し、射出成型により表面に微細な凹凸を有するポリカーボネイト基板を得た。得られたポリカーボネイト基板の

表面形状をAFMで測定した結果、周期100nm、深さ500nmの凹凸が形成されていた。この得られたポリカーボネイト基体の反射率を分光光度計で測定した結果、波長400nm～750nmの領域において反射率は2%以下であった。

【0038】実施例3

Siウエハ上にAlを2μm物理蒸着し、この基板を3wt%のシュウ酸溶液中でPtを対極とし、40Vで1.5μm陽極酸化した。得られたポーラスアルミナの周期は100nmであった。この後、この陽極酸化皮膜を5wt%、30℃の磷酸水溶液中に浸漬して除去した。この後、同一条件で残りのAlを0.5μm陽極酸化した。この後、30℃、5wt%の磷酸溶液中に基板を浸漬し、微細孔径を60nmに拡大処理すると同時にアルマイト底部のバリヤ層を除去した。その後、微細孔の周期100nm、微細孔径60nmのポーラスアルミナをマスクとSiウエハ上にAuを0.5μm物理蒸着した。この後30℃、5wt%の磷酸溶液中にSiウエハを浸漬しポーラスアルミナマスクをSiウエハ上から除去し、AuをマスクにしてSiウエハを塩素系ガスでドライエッチングした。その後、Auを王水で除去し、Siウエハ表面にNi導電膜を蒸着し、これを陰極としてNiスタンプを300μm電解メッキした。メッキ終了後、NiスタンプをSi基板から剥離し、金型にNiスタンプを装着し、射出成型により表面に微細な凹凸を有するポリカーボネイト基体を得た。得られたポリカーボネイト基体の表面形状をAFMで測定した結果、周期100nm、深さ500nmの凹凸が形成されていた。この得られたポリカーボネイト基体の反射率を分光光度計で測定した結果、波長400nm～750nmの領域において反射率は2%以下であった。

【0039】実施例4

Siウエハ上にAlを2μm物理蒸着した。この基板を3wt%のシュウ酸溶液中でPtを対極とし、40Vで1.5μm陽極酸化した。得られたポーラスアルミナの周期は100nmであった。この後、この陽極酸化皮膜を5wt%、30℃の磷酸水溶液中に浸漬して除去した。この後、同一条件で残りのAlを0.5μm陽極酸化した。この後、30℃、5wt%の磷酸溶液中に基板を浸漬し、微細孔径を60nmに拡大処理すると同時にアルマイト底部のバリヤ層を除去した。その後、微細孔の周期100nm、微細孔径60nmのポーラスアルミナをマスクとSiウエハ上にAuを0.5μm物理蒸着した。この後、30℃、5wt%の磷酸溶液中にSiウエハを浸漬しポーラスアルミナマスクをSiウエハ上から除去し、AuをマスクにしてSiウエハを1100℃で熱酸化した。次に王水でAuを除去し、露出したSi部分をドライエッチングした。その後、Siウエハ基板表面にNi導電膜を蒸着し、これを陰極としてNiスタンプを300μm電解メッキした。メッキ終了後、Niスタ

ンプをSi基板から剥離し、金型にNiスタンプを装着し、射出成型により表面に微細な凹凸を有するポリカーボネイト基体を得た。得られたポリカーボネイト基体の表面形状をAFMで測定した結果、周期100nm、深さ500nmの凹凸が形成されていた。この得られたポリカーボネイト基体の反射率を分光光度計で測定した結果、波長400nm～750nmの領域において反射率は2%以下であった。

【0040】実施例5

Siウエハ上にAlを2μm物理蒸着した。この基板を3wt%のシュウ酸溶液中でPtを対極とし、40Vで1.5μm陽極酸化した。得られたポーラスアルミナの周期は100nmであった。この後、この陽極酸化皮膜を5wt%、30℃の磷酸水溶液中に浸漬して除去した。この後、同一条件で残りのAlを0.5μm陽極酸化した。この後、30℃、5wt%の磷酸溶液中に基板を浸漬し、微細孔径を60nmに拡大処理すると同時にアルマイト底部のバリヤ層を除去した。その後、微細孔の周期100nm、微細孔径60nmのポーラスアルミナをマスクとSiウエハ上にAuを0.5μm物理蒸着した。この後30℃、5wt%の磷酸溶液中にSiウエハを浸漬しポーラスアルミナマスクをSiウエハ上から除去した。その後、Siウエハを真空中、550℃で熱処理した。この熱処理によりSiとAuの共晶化合物が円錐状に成長した。その後、Siウエハ基板表面にNi導電膜を蒸着し、これを陰極としてNiスタンプを300μm電解メッキした。メッキ終了後、NiスタンプをSi基板から剥離し、金型にNiスタンプを装着し、射出成型により表面に微細な凹凸を有するポリカーボネイト基体を得た。得られたポリカーボネイト基体の表面形状をAFMで測定した結果、周期100nm、深さ500nmの凹凸が形成されていた。この得られたポリカーボネイト基体の反射率を分光光度計で測定した結果、波長400nm～750nmの領域において反射率は2%以下であった。

【0041】実施例6

厚さ100μmの圧延Al板を過塩素酸とエタノールの混合溶液中で電解研磨した。このAl板を3wt%のシュウ酸溶液中でPtを対極とし、40Vで陽極酸化皮膜を25μm生成させた。このAl板を30℃の5wt%磷酸溶液中に浸漬して25μmのポーラスアルミナ層を除去した。この後、このAl板を3wt%のシュウ酸溶液中でPtを対極として40Vで陽極酸化し、ポーラスアルミナ層を0.5μm生成させた。得られたポーラスアルミナの周期は100nmであった。この後、30℃、5wt%の磷酸溶液中に基板を浸漬し、微細孔径を60nmに拡大すると同じに微細孔低部に存在するバリヤ層を除去し、金属Alを露出させた。この後、ポーラスアルミナをマスクとして金属Alをドライエッチングした。次に30℃、5wt%の磷酸溶液中に基板を浸漬しポーラス

ルミナマスクを金属A1上から除去した。その後、金属A1表面にNi導電膜を蒸着し、これを陰極としてNiスタンバを300 μ m電解メッキした。メッキ終了後、NiスタンバをA1基板から剥離し、Niスタンバ表面に残存するボラスアルミナマスクを除去後、金型にNiスタンバを装着し、射出成型により表面に微細な凹凸を有するポリカーボネイト基体を得た。得られたポリカーボネイト基体の表面形状をAFMで測定した結果、周期100nm、深さ500nmの凹凸が形成されていた。この得られたポリカーボネイト基体の反射率を分光光度計で測定した結果、波長400nm～750nmの領域において反射率は2%以下であった。

【0042】実施例7

厚さ100 μ mの圧延A1板を過塩素酸とエタノールの混合溶液中で電解研磨した。このA1板を3wt%のシュウ酸溶液中でPtを対極とし、40Vで陽極酸化皮膜を25 μ m生成させた。このA1板を30℃の5wt%磷酸溶液中に浸漬して25 μ mのボラスアルミナ層を除去した。この後、このA1板を3wt%のシュウ酸溶液中でPtを対極として40Vで陽極酸化し、ボラスアルミナ層を0.5 μ m生成させた。得られたボラスアルミナの周期は100nmであった。その後、このボラスアルミナ層を塩素系ガスでドライエッチングした。その後、ドライエッチングされたボラスアルミナ層表面にNi導電膜を蒸着し、これを陰極としてNiスタンバを300 μ m電解メッキした。メッキ終了後、NiスタンバをA1基板から剥離し、Niスタンバ表面に残存するボラスアルミナマスクを除去後、金型にNiスタンバを装着し、射出成型により表面に微細な凹凸を有するポリカーボネイト基体を得た。得られたポリカーボネイト基体の表面形状をAFMで測定した結果、周期100nm、深さ500nmの凹凸が形成されていた。この得られたポリカーボネイト基体の反射率を分光光度計で測定した結果、波長400nm～750nmの領域において反射率は2%以下であった。

【0043】実施例8

実施例1で得られたNiスタンバを2枚作製し、2枚のNiスタンバを金型に装着し、射出成型により表裏面に微細な凹凸を有するポリカーボネイト基体を得た。得られたポリカーボネイト基体の表裏面の形状をAFMで測定した結果、周期100nm、深さ500nmの凹凸が形成されていた。この得られたポリカーボネイト基体の反射率を分光光度計で測定した結果、波長400nm～750nmの領域において反射率は1%以下であった。

【0044】実施例9

実施例1で得られたNiスタンバ上に熔融したプラスチック流し込み、冷却後固体状態になったプラスチックをNiスタンバから剥離した。得られたプラスチック基体表面には周期100nm、深さ500nmの凹凸が存在し、この表面の反射率を分光光度計で測定した結

果、波長400nm～750nmの領域において反射率は2%以下であった。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、反射防止膜製造用のスタンバを金型として用いて射出成型することにより、光透過性プラスチック基板表面に周期が35nm～400nmの微細な凹凸を転写することができる。また、マスターマザー法により、凹凸のパターンを反転させることもできる。特に、射出成型法によれば、周期が35nm～400nmの微細な凹凸を表面に有する光透過性プラスチック基板を安価に、かつ、大量に生産することができ、反射防止膜の製造コストを大幅に低減させることができるばかりか、大型の反射防止膜も容易に、かつ安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜の一例の部分概要断面図である。

【図2】(A)は図1に示された反射防止膜を製造するためのスタンバの一例の部分概要断面図であり、(B)は(A)に示されたスタンバを製造するための鋳型の一例の部分概要断面図である。

【図3】鋳型の製造方法の一例を説明する模式図である。

【図4】鋳型の製造方法の別の例を説明する模式図である。

【図5】鋳型の製造方法の他の例を説明する模式図である。

【図6】鋳型の製造方法の更に他の例を説明する模式図である。

【図7】鋳型の製造方法の更に別の例を説明する模式図である。

【図8】鋳型の製造方法の更に他の例を説明する模式図である。

【図9】鋳型の製造方法の更に別の例を説明する模式図である。

【図10】鋳型の製造方法の更に他の例を説明する模式図である。

【図11】スタンバの製造方法の一例を説明する模式図である。

【符号の説明】

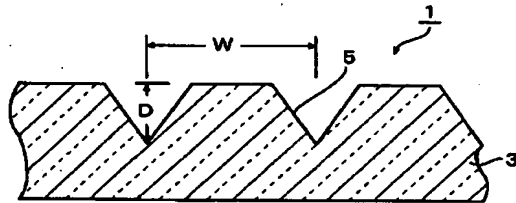
- 1 本発明の反射防止膜
- 3 光透過性プラスチック基板
- 5 凹凸
- 7 鋳型
- 8 スタンバ
- 9 Si基体
- 11 A1蒸着膜
- 13 陽極酸化ボラスアルミナ層
- 17 セル構造
- 19 バリヤ層

- 21 細孔
23 アルミナモールド
25 耐酸及び耐アルカリ材料層
27 表面酸化層

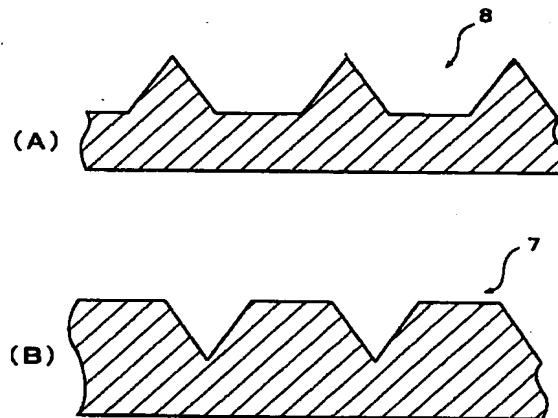
- * 29 Au/Si 共晶体突起
31 導電膜
33 Ni 電解メッキ膜

*

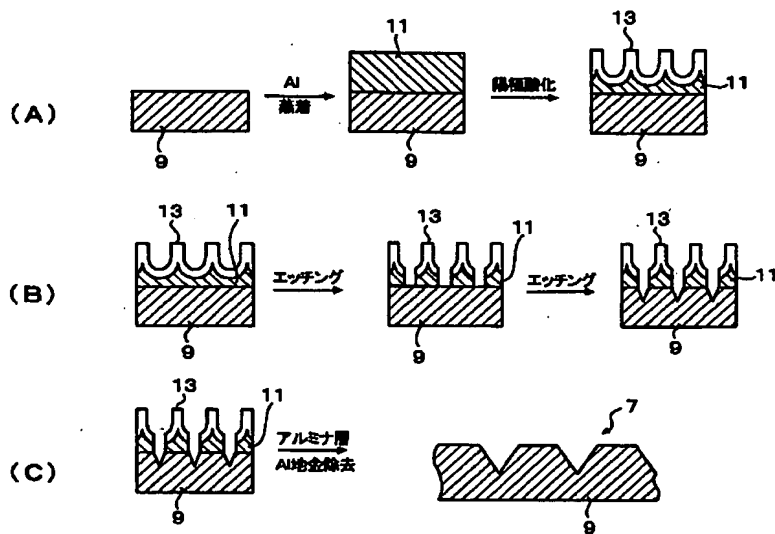
【図1】



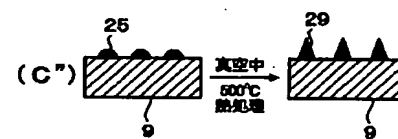
【図2】



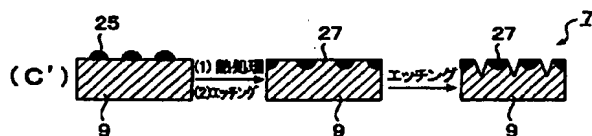
【図3】



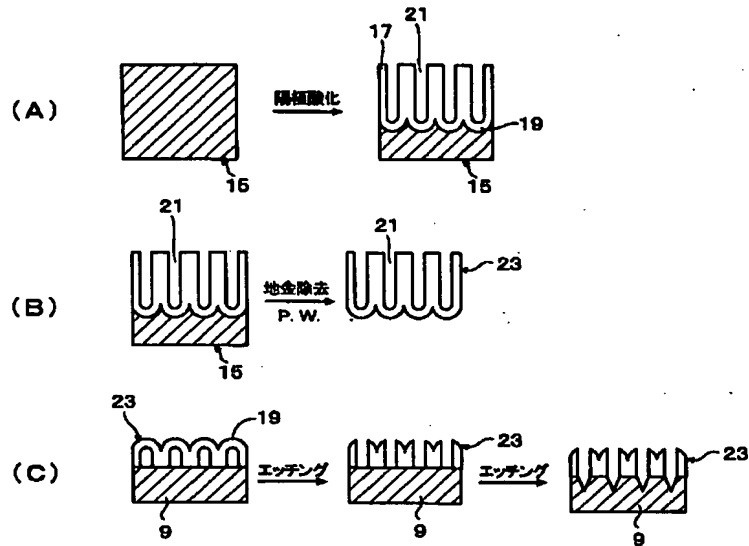
【図7】



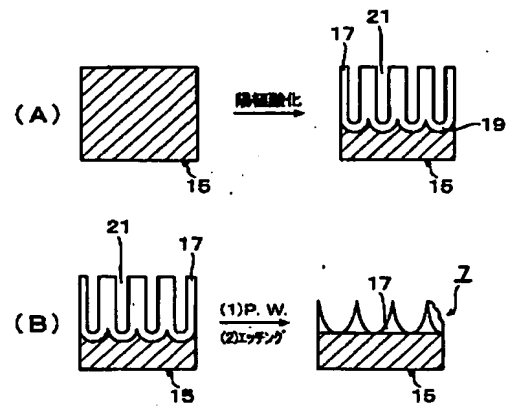
【図6】



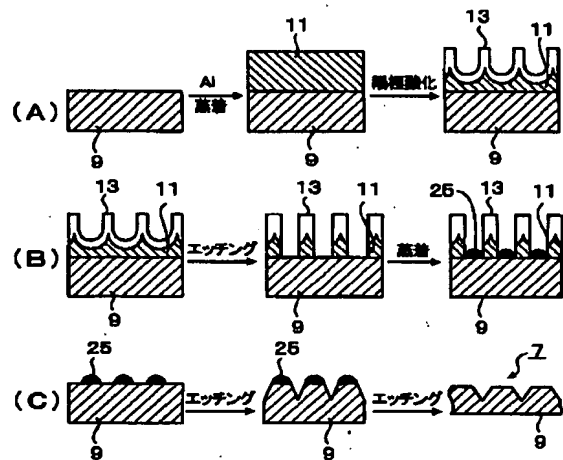
【図4】



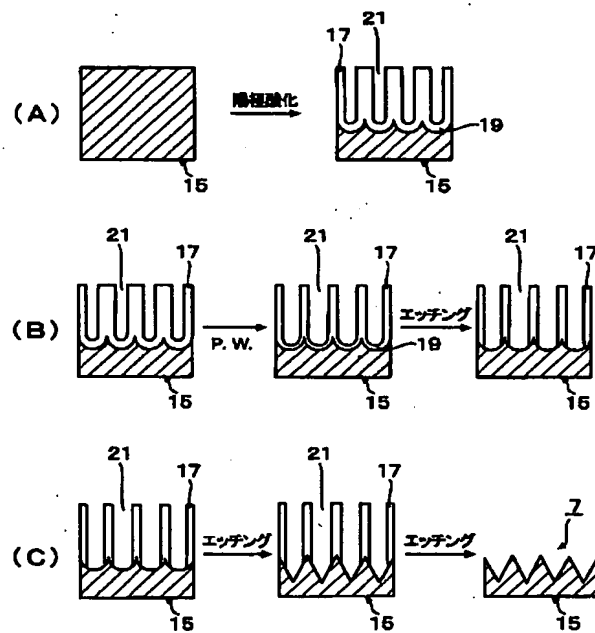
【図9】



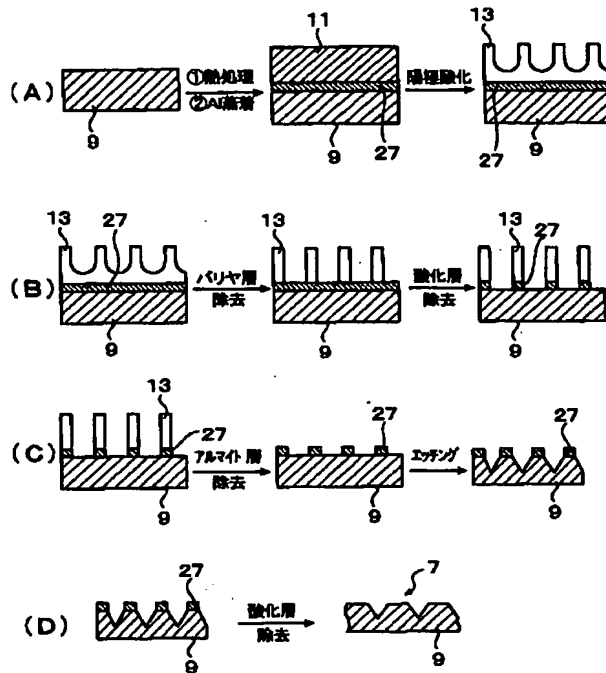
【図5】



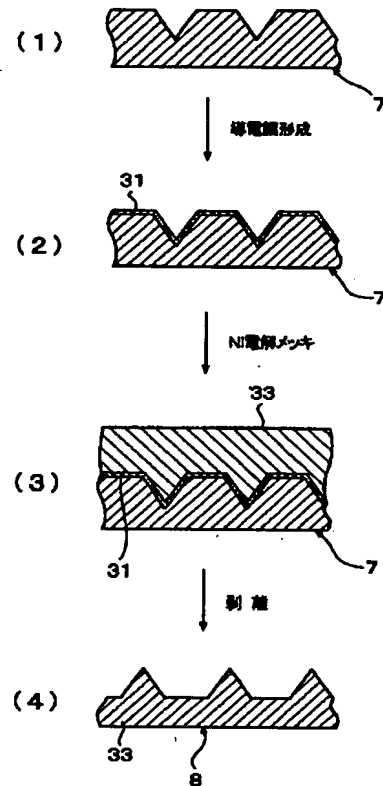
【図8】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 3 2 B 7/02

1 0 3

G 0 2 B 5/02

B

G 0 2 B 5/02

B 2 9 K 23:00

// B 2 9 K 23:00

33:04

33:04

69:00

69:00

B 2 9 L 11:00

B 2 9 L 11:00

G 0 2 B 1/10

A

(72)発明者 三瓶 哲彦

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 酒本 章人

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

F ターム(参考) 2H042 BA03 BA13 BA15 BA20
2K009 AA12 BB01 CC03 CC09 CC14
CC21 CC24 CC34 CC42 DD03
DD12 DD15
4F100 AA19D AA19E AB10D AB10E
AB16D AB24D AB24E AK01A
AK03A AK25A AK45A AK52D
AK52E AR00B AR00C AT00A
BA02 BA03 BA04 BA05 BA06
BA07 BA10A BA10B BA10C
BA10D BA10E DD07B DD07C
EH36 EH36Z GB41 JN01A
JN06 YY00B YY00C
4F202 AA03 AA21 AA28 AF01 AG01
AG05 AG26 AH73 AJ02 AJ09
AR13 CA11 CB01 CD02 CD24
CD30 CK11 CK43